

## <報文>硫化亜鉛の酸化に関する二，三の実験

著者	佐々木 弘，坂田 和夫，山崎 太郎
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	25
号	2
ページ	99-108
発行年	1970-03-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32570">http://hdl.handle.net/10097/32570</a>

# 硫化亜鉛の酸化に関する二、三の実験

佐々木 弘 坂田和夫 山崎 太郎

Some Experiments on the Oxidation of Zinc Sulfide. By Hiroshi SASAKI, Kazuo SAKATA and Taro YAMASAKI.

By the analytical method, the surface oxidation of zinc sulfide was investigated under several oxidation condions.

The followng results were obtained:

1. When an artificial zinc sulfide was oxidized with aqueous peroxide, the surface oxidation product obtained did not show the well known structure of the basic zinc sulfate. The compositions of this oxidation products depend upon the oxidation conditions.
2. Zinc sulfide reacted with cupric ion to form cupric sulfide which covered the specimen. which, in turn, became zinc sulfate in the presence of oxygen atomosphere.
3. Galvanic dissolution was caused by adding of galena and pyrite powders to the aqueous suspension of sphalerite. And it was observed that the magnitude of zinc ion in the suspension increased.

(Received Dec. 19, 1969)

## 1. 緒 論

複雑硫化鉱浮選において、その優先浮選の困難さは、硫化鉱の酸化にもとづく影響が多大でありこのことはたびたび指摘されてきた。特に銅鉱物—亜鉛鉱物の分離の際には、銅鉱物は酸化され液中に  $\text{Cu}^{2+}$  を溶出せしめ、これが硫化亜鉛表面を変質することによって分離を困難にしている。

硫化鉱物が酸化されることによって、捕収剤の吸着機構が酸化されない場合と比べてまったく異質のものであることが最近分光学的手段によって確認された<sup>1)</sup>。

また硫化鉱物の酸化は抑制剤の作用機構にも影響し、酸化されていない硫化鉱物の表面とはこの機構がいちじるしく異なる<sup>2)</sup>。かように酸化にともなう浮選現象の基礎的解明は研究例も多い。しかし浮選過程における硫化鉱物自身の酸化すなわち硫化鉱物懸濁液内における酸化については十分に明らかにされていない。著者らは硫化亜鉛を用い、それぞれつぎの場合の硫化亜鉛鉱物の酸化を検討し若干の知見を得た。

1. 過酸化水素による酸化
2. 銅イオン共存下の酸化
3. 他の硫化鉱物共存下の酸化

この結果にもとづき考察を加えて発表する。

---

選鉱製錬研究所報告 第 530 号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) R. G. Greenlar: J. Phys. Chem., **66** (1962), 879.

J. Leja, L. H. Little and G. W. Poling: Trans. Instn Min. Met. **72** (1963), 407.

T. Yamasaki and S. Usui, Trans. Soc. Min. Eng AIME **232** (1965).

佐々木 弘, 山崎太郎: 日鉱誌 **81** (1965), 230 (要旨集)。

2) 佐々木 弘, 山崎太郎: 日鉱誌, 投稿中。

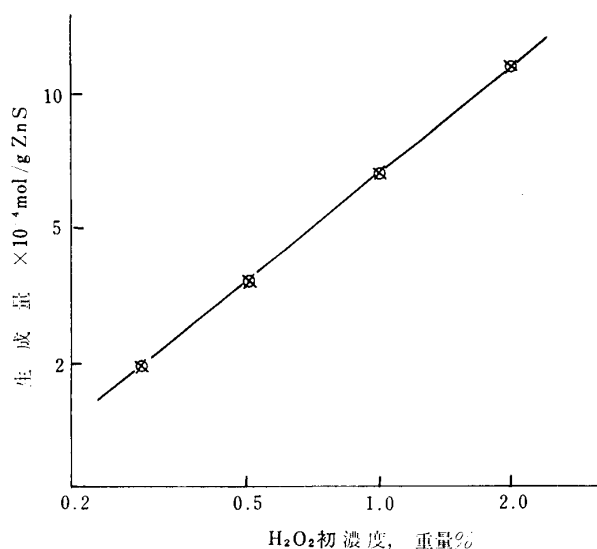
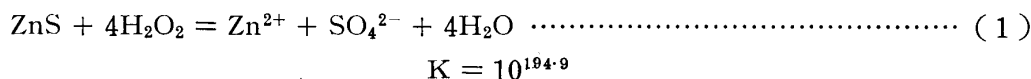
## 2. 硫化亜鉛の過酸化水素による酸化

### 2.1. 実験方法

人工清浄 ZnS (大日本塗料 株式会社) 製蛍光塗料を濃塩化アンモニウム溶液にて洗浄後, 脱酸素した沸とう水にて十分水洗し真空乾燥した試料) 10g を所定濃度の過酸化水 100ml で酸化させて生成される  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  を分析した.  $\text{Zn}^{2+}$  は EDTA 法, また  $\text{SO}_4^{2-}$  は  $\text{BaSO}_4$  の重量分析によった. また ZnS 表面酸化生成物はアンモニアと塩化アンモニウムを混合した濃厚水溶液 (ムスプラット溶液) にて洗浄し, 溶出された  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  を分析した. また表面酸化生成物の赤外線吸収スペクトルを 1,200~400cm の領域で測定した.

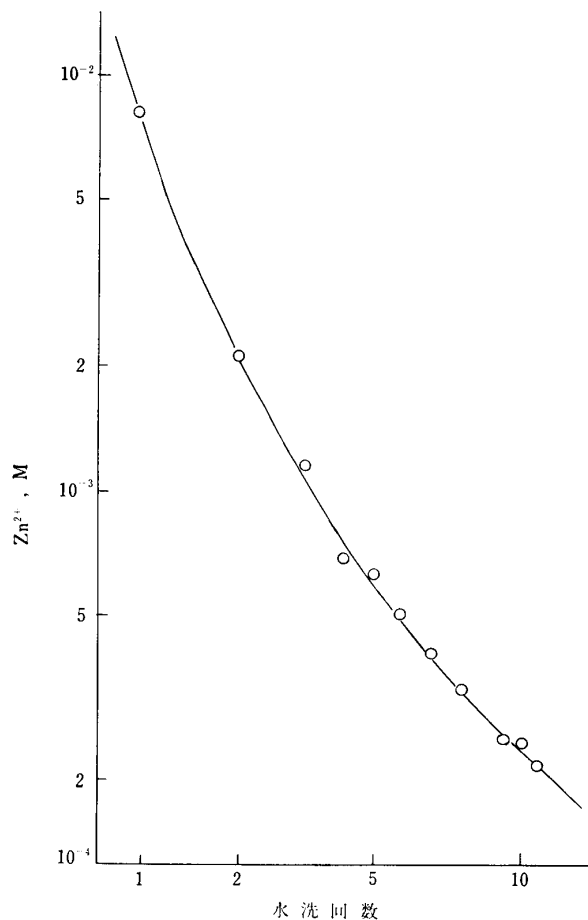
### 2.2. 結果と考察

人工清浄 ZnS を過酸化水素水で酸化させたときに溶出する  $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  は第1図に示すように, 過酸化水素初濃度が増すにしたがい増大する.  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の比は, いずれの濃度の場合も  $1.00 \pm 0.03$  である. ゆえに可溶性酸化生成物は  $\text{ZnSO}_4$  であり, 反応式は 1) 式になるであろう.



第1図 ZnS の  $\text{H}_2\text{O}_2$  酸化により生成する  $\text{ZnSO}_4$

○  $\text{Zn}^{2+}$   
 ×  $\text{SO}_4^{2-}$

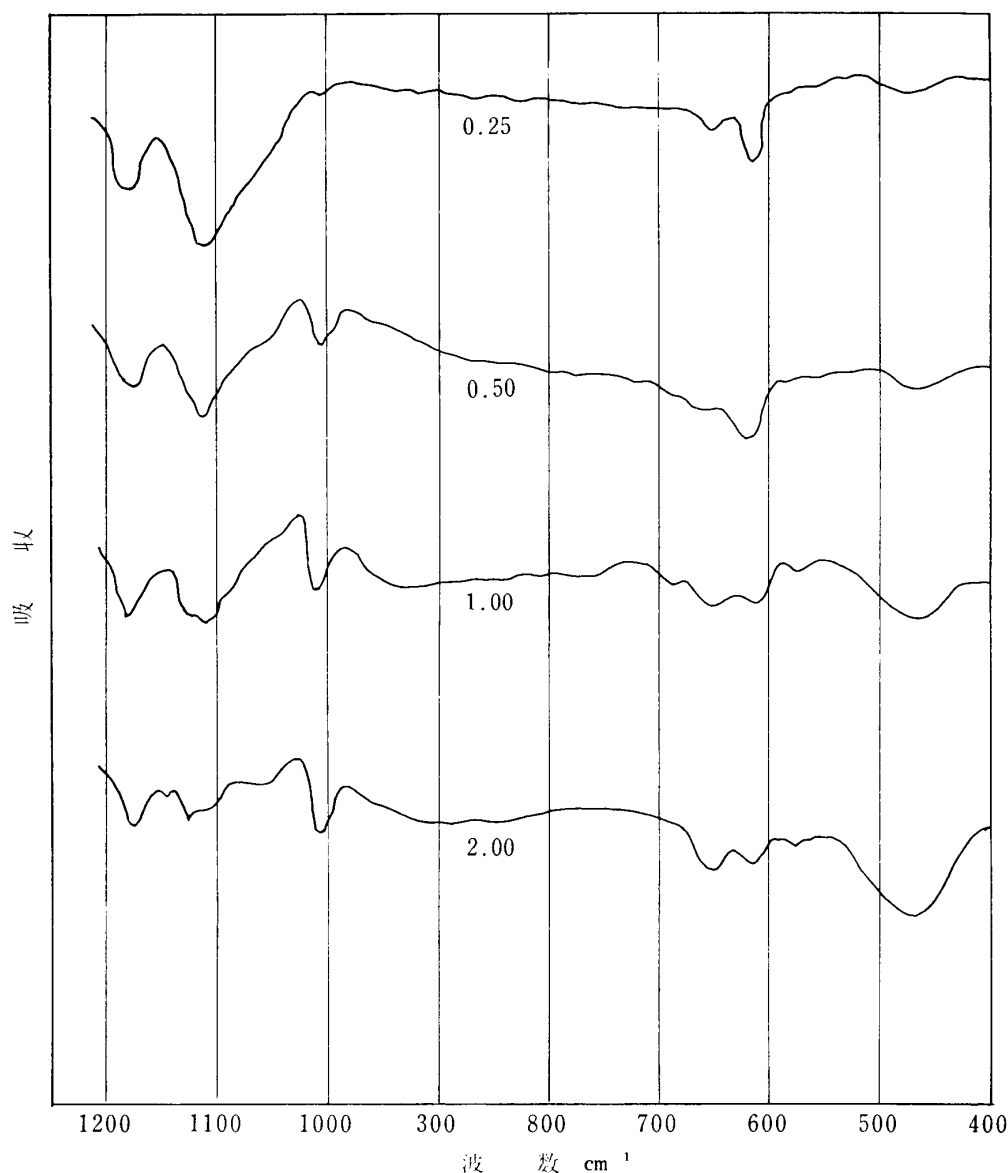


第2図 酸化 ZnS の水洗による溶出  $\text{Zn}^{2+}$

$\text{H}_2\text{O}_2$  の初濃度と生成  $\text{ZnSO}_4$  とがほぼ比例関係にあることは, 1) 式の反応が主体であることを示すものである.

この試料を一定量の水で洗浄し、液中に残存する  $\text{Zn}^{2+}$  と水洗回数をプロットすると第2図のようになる。すなわち11回水洗しても  $10^{-4}$  M 程度の  $\text{Zn}^{2+}$  が溶液に存在している。一般に残存するイオンの洗浄の際には、稀釈率の  $n$  乗で ( $n$ =水洗回数) 稀釈される。この場合、毎回  $1/10$  の稀釈率でおこなっているため、 $10^{-n}$  で濃度が減少することになり、始めより4回目で  $10^{-4}$  M の  $\text{Zn}^{2+}$  のオーダーとなるはずであるが、11回においても  $10^{-4}$  M であり、また洗浄回数による濃度勾配もゆるやかである。このことは単に残存イオン洗浄でなく、 $\text{ZnS}$  表面から  $\text{Zn}^{2+}$  が絶えず溶出していることを意味する。

そこで11回目洗浄後の試料の赤外吸収スペクトルを測定したのが第3図である。



第3図  $\text{ZnS}$  表面酸化生成物の赤外線吸収スペクトル  
(数字は  $\text{H}_2\text{O}_2$  処理濃度 1 wt%)

$\text{SO}_4^{2-}$  の基準振動のうち赤外活性なのは  $\nu_3$  と  $\nu_4$  であり、 $\nu_1$  と  $\nu_2$  はラマンスペクトルにおいて認められる<sup>3)</sup>。 $\nu_3$  はほぼ  $1,109 \sim 1,160\text{cm}$ 、また  $\nu_4$  は  $610 \sim 680\text{cm}$  に現われると信じられて

3) K. Nakamoto; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; John, Wiley & Sons., 1963, p 103.

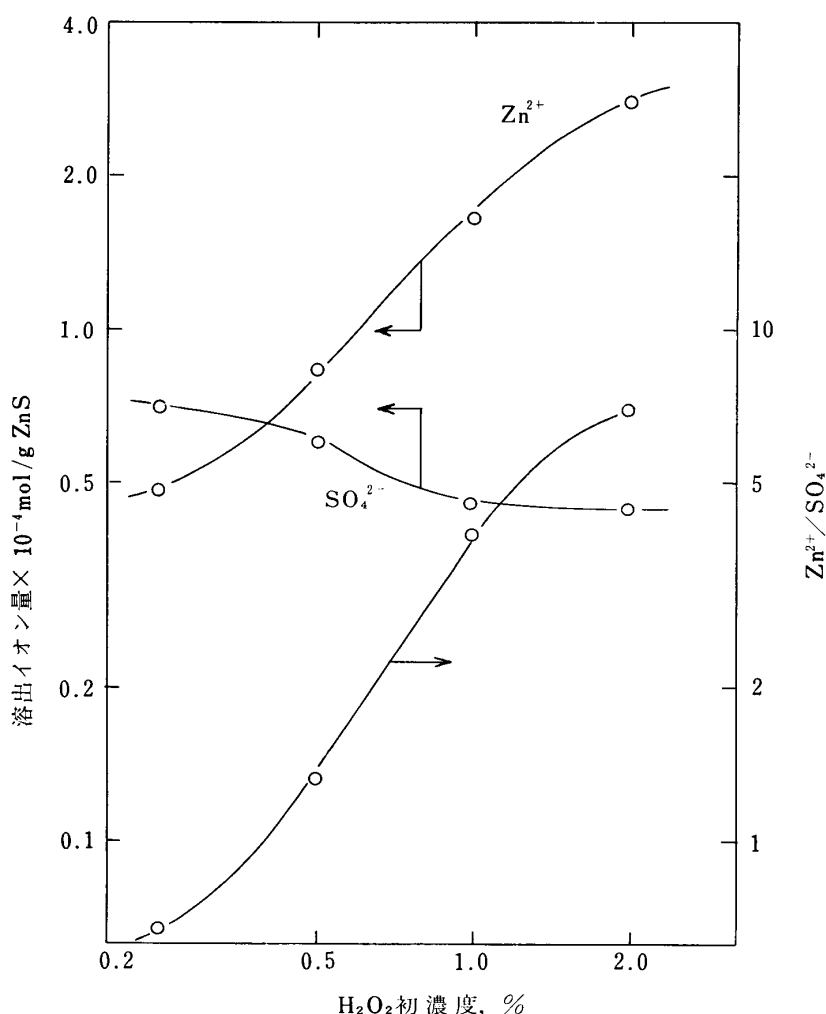
いる。しかし  $\text{SO}_4^{2-}$  の対称がみだれると  $\nu_1=980\sim1,020\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=420\sim500\text{cm}^{-1}$  も赤外活性となり得る。第3図のスペクトルは  $\text{SO}_4^{2-}$  を含む化合物の吸収スペクトルであり,  $\text{SO}_4^{2-}$  とは異なるため

$\nu_1=1,006$  付近に1本,  $\nu_2=460\sim480$  に1本

$\nu_3=1,106\sim1,180$  に2本, ないし3本

$\nu_4=620\sim680$  に3本,

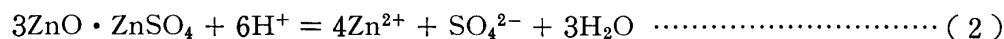
の吸収が現われたものと考えられる。



第4図 ZnS 表面酸化生成物の組成

以上のことから ZnS の酸化には  $\text{ZnSO}_4$  として溶解するものと, やや不溶性でしかも S-O の吸収を有する化合物が ZnS 表面に存在することがわかった。このものは塩基性硫酸亜鉛と考えられるが, その化学組成を調べるためにムスプラット溶液にて洗浄し, 液の分析をおこない  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  を ( $n\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$  による) に割りふって最初の過酸化水素濃度の影響をみたのが第4図である。

この図から過酸化水素初濃度が増すことにより ZnO に近い組成の表面生成物のあることがわかる。従来高温における塩基性硫酸亜鉛については種々の組成のものが報告され<sup>4)</sup>, 生成自由エネルギーの知られている  $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ <sup>5)</sup> および  $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ <sup>6)</sup> から次の式の平衡定数を求めて溶解度をプロットすると第5図のようになる。\* (次頁)



$$K = 10^{37.56}$$

$$\text{pZn} = \frac{6}{5} \text{pH} - 7.4$$

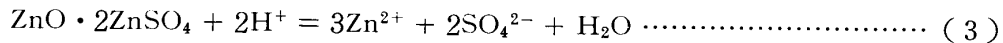
- 4) Hansen: Trans Am Inst, Min, Met, **64** (9120), 107.  
H. N. Tern and S. Akalan: Compt, rend., **232** (1951), 973.  
S. D. Shargorodskii: Ukrain, Khim, Zhur.

**15** (1949), 332.

C. A. **47** (1953), 7928.

- 5) 渡辺元雄, 吉田俊昭: 選研彙 **13** (1957), 141.

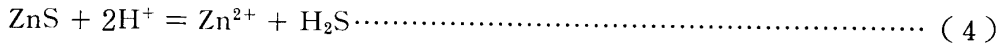
- 6) T. R. Ingraham and H. H. Kellogg: Annual Meeting of AIME. Feb 24-28 (1963), Pre-Print.



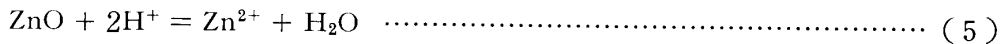
$$K = 10^{19.47}$$

$$\text{pZn} = \frac{2}{3} \text{pH} - 3.8$$

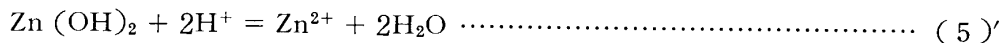
比較のため ZnS および ZnO の溶解度も示した。



$$K = 10^{-4.6}$$



$$K = 10^{12.9}$$



$$K = 10^{11.7}$$

この図から一般に塩基性硫酸亜鉛は水にとけ易く、11回水洗によって得られる  $10^{-4}\text{M}$  の  $\text{Zn}^{2+}$  は  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  に近い組成から溶出した  $\text{Zn}^{2+}$  であることがわかる。

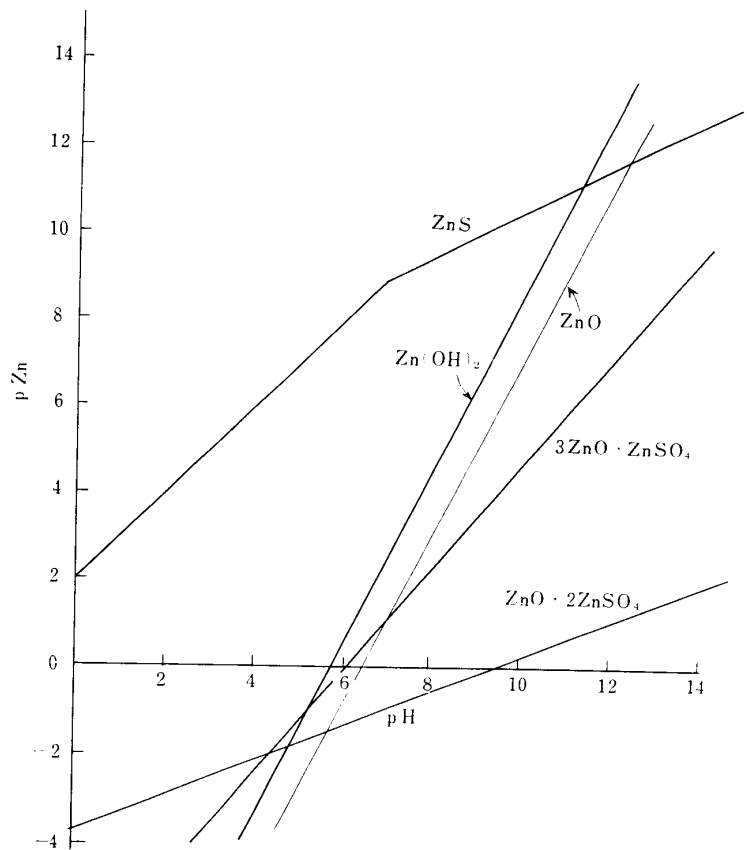
以上のことからここに生じた酸化生成物は既知の塩基性硫酸亜鉛ではなく、酸化条件によって異なる組成の塩基性硫酸亜鉛であることがわかる。

### 3. 硫化亜鉛酸化におよぼす銅イオンの影響

#### 3.1. 実験方法

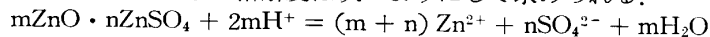
さきの人工清浄 ZnS 10g を所定濃度の硫酸銅、塩化銅、硝酸銅溶液 100ml 中に投じ窒素吹込み、あるいは空気吹込みによって一定時間カクハンし、上澄の分析をおこなう。また直ちに水洗し溶液中に可溶性  $\text{Cu}^{2+}$  あるいは  $\text{Zn}^{2+}$  が認められなく

なるまで水洗し、さらに窒素吹込みをおこなうかまたは空気を吹込んで所定時間後溶液の分析を



第5図 溶解度曲線

\* 一般に  $m\text{ZnO} \cdot n\text{ZnSO}_4$  の溶解度は次のようにして求められる。



の平衡定数を  $K$  として

$$K = \frac{(\text{Zn}^{2+})^{m+n} (\text{SO}_4^{2-})^n}{(\text{H}^+)^{2m}} = \left( \frac{m+n}{n} \right)^n \frac{(\text{Zn}^{2+})^{m+2n}}{(\text{H}^+)^{2m}}$$

ここで  $n(\text{SO}_4^{2-}) = (m+n)(\text{Zn}^{2+})$  を代入した。

両辺の対数を取りまると

$$\text{pZn} = \frac{m+2n}{2m} \text{pH} - \frac{n}{m+2n} \log \frac{n}{m+n} K^{-n}$$

ここで  $\text{pZn} = -\log (\text{Zn}^{2+})$

すなわち  $\text{pZn}$  は  $\text{pH}$  に対し  $2m/m+2n$  の勾配をもつ。

おこなう。別な試料としては水洗後、窒素あるいは空気 囲気中で乾燥させ所定時間後その試料を水中に投じ可溶性イオンを分析する。

### 3. 2. 結 果 と 考 察

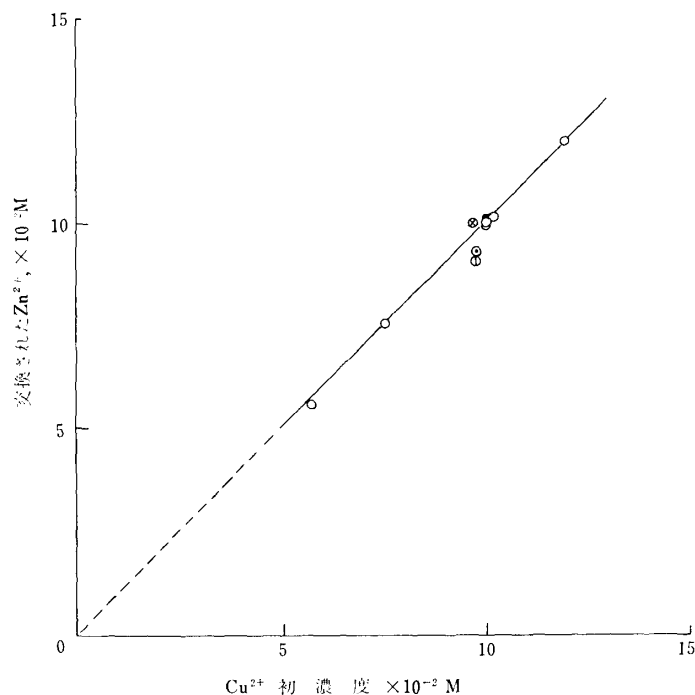
ZnS に  $\text{Cu}^{2+}$  を作用させると次式の反応が起こり,



$$K = 10^{10.9}$$

ZnS は CuS にて被覆され  $\text{Zn}^{2+}$  が溶出する。多くの研究者によってこの際置換される  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  はほぼ当量であることが報告されている。Ralston<sup>7)</sup> らはその置換の際、空気の混入で  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}=2$  にもなることを述べ臼井ら<sup>8)</sup> も ZnS の CuS 置換後水洗放置すると  $\text{ZnSO}_4$  が多量に存在することを認めている。一方湿式製錬では久松、増子<sup>9)</sup> が ZnS 浸出に応用し、 $\text{ZnSO}_4$  の生成機構を説明している。

第6図は、ZnS の  $\text{Cu}^{2+}$  置換により生ずる  $\text{Zn}^{2+}$  をプロットしたものである。これは8時間カ



第6図 ZnS の  $\text{Cu}^{2+}$  による反応によって交換される  $\text{Zn}^{2+}$

- F-ZnS  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- 窒素吹込
- 空気吹込
- ⊙ F-ZnS  $\text{CuCl}_2$
- ⊖ 窒素吹込
- ⊗ 空気吹込

クハン後16時間放置した後分析した結果であるが、第(6)式において K が大きいため加えた  $\text{Cu}^{2+}$  の全量が置換にあずかり溶液中に残存する  $\text{Cu}^{2+}$  は trace であった。図中、密閉容器中でカクハンした場合と、窒素吹込、空気吹入の三種について記してあるが、空気吹込みの場合は窒素吹込みの場合と比べて  $\text{Zn}^{2+}$  溶出量が多くしかもその過剰増加分に相当する  $\text{SO}_4^{2-}$  の生成されていることがわかった。これは酸素の存在によって  $\text{ZnSO}_4$  の生成されたものと解釈できる。

つぎに一定量の CuS が表面に被覆された ZnS を十分に水洗した後、①窒素吹込みをした懸濁水中、③酸素吹込みをした懸濁水中、③窒素：囲気で自然乾燥、④酸素吹込みによる自然乾燥の4種につき  $\text{ZnSO}_4$  の生成量を調べた結果、第7図のようになった。この図から、懸濁液中においては溶存酸素によって酸化され

ること、また自然乾燥状態においても酸素の存在は  $\text{ZnSO}_4$  生成を促進することがわかる。このいずれの場合にも、 $\text{CuSO}_4$  の生成は認められない。この点は CuS 被覆後の ZnS の酸化は次の

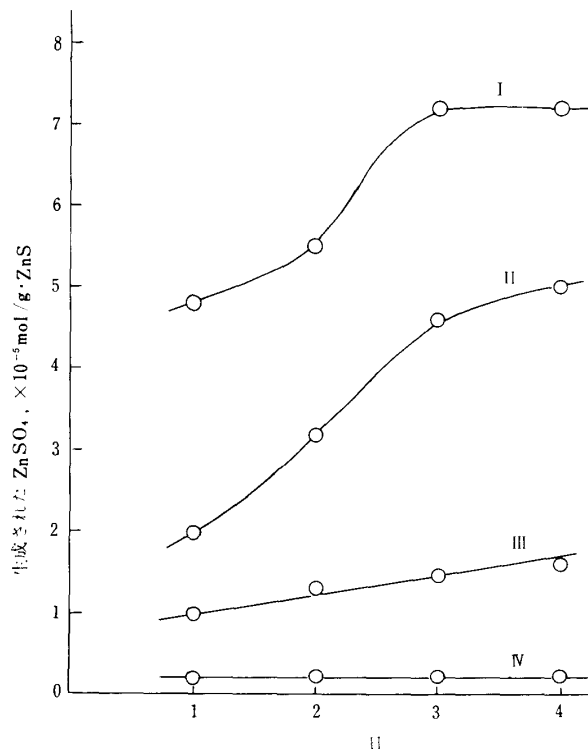
7) O. C. Ralston et al; Techn. Publ. Inst. Min. Met. Eng., Nr 247 (1929), Nr, 248 (1929).

ペターゼン：浮遊選鉱学（工元社，昭，14），234 による。

8) 臼井進之助，鴻巣彬，下飯坂潤三：日鉱誌，75 (1959)，327.

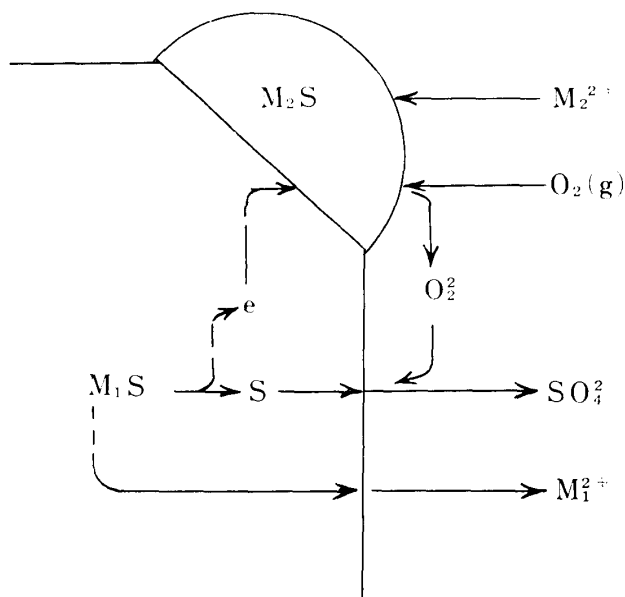
9) 久松敬弘，増子 昇：電気化学，31 (1963)，771.

ように局部電池反応が起ったと考えた。



第7図 ZnSO<sub>4</sub> の生成の経時変化

I O<sub>2</sub> 雰囲気 II N<sub>2</sub> 雰囲気  
III O<sub>2</sub> 吹込 IV N<sub>2</sub> 吹込



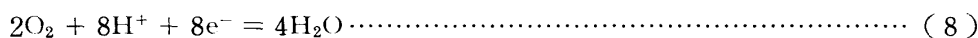
第8図 M<sub>1</sub>S が M<sub>2</sub><sup>2+</sup> によって活性化された後の酸化溶解モデル

アノード反応



$$E = 0.334 - 0.059 \text{ pH} + 0.0074 \log (\text{Zn}^{2+}) (\text{SO}_4^{2-})$$

カソード反応



$$E = 1.23 - 0.059 + 0.017 \log p\text{O}_2$$

一般に電位差の違う二種の硫化鉱物が接触している場合、すなわち M<sub>1</sub>S が M<sub>2</sub><sup>2+</sup> によって活性化させられた後の酸化溶解は第8図のようなモデルから、M<sub>1</sub>S が溶解して M<sub>1</sub>SO<sub>4</sub> の生成することが説明される。この際 M<sub>2</sub>S は電子の良好な伝導体として作用する。この作用は水懸濁中よりむしろ水分が乾燥する際に異常に酸化されることが第7図より示される。このような現象は花岡鉱山の温水浮選の前処理である静置期間中に生成される Zn<sup>2+</sup> が鉱液温度に関係なく一定量生成され、一方 Cu<sup>2+</sup> はく生成されていないことと類似したものであると考えられる。

以上のことから結局、硫化亜鉛を銅イオンで活性化した後、酸素雰囲気によって硫酸亜鉛の生成がみられ、硫化銅が被覆しない場合に比べ生成量はいちぢるしく多くなることがわかる。

#### 4. 硫化鉱物が共存するときのセン亜鉛鉱の酸化

ZnS が溶解する際には H<sup>+</sup> にもとづく溶解と酸化されて溶解する場合があり、後者は S 原子の酸化致の変化で判定し得る。しかし他の硫化鉱物、たとえば黄鉄鉱が共存するときは黄鉄鉱から生じた Fe<sup>3+</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および溶存酸素、また黄鉄鉱セン亜鉛鉱間の電位差にもとづく酸化など



があり, その溶解機構は複雑となる.

#### 4.1. 実験方法

1.00g のセン亜鉛鉱 (−65 mesh, +100mesh 豊羽鉱山産) に 1g の黄鉄鉱, 方鉛鉱 (いずれも −200mesh) など混ぜ密閉容器中でカクハンをおこなった. 溶液は酸化を防止する目的から HCl にて pH 調節をおこない, 一定時間後に溶出される  $Zn^{2+}$  を分析した.

また, 白金電極 (東亜電波製) によって溶液の酸化還元電位を測定する. 参照電極は飽和カロメル電極である.

#### 4.2. 結果と考察

ZnS の酸による解離溶解は, 簡単に求め得る. \* すべてを濃度でまとめると, 次のようになる.

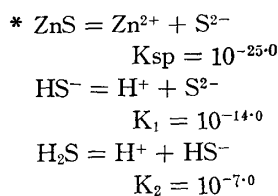
$$(Zn^{2+}) = 10^{-2.0pH}$$

すなわち  $pH < 6$  ならば 1pH ごとに 10倍の  $Zn^{2+}$  が検出されることになる.

第9図のうち点線で記入した部分は, このような  $H_2S$  発生型溶解による溶解度曲線である. 実験はセン亜鉛鉱単独の懸濁液に比べて黄鉄鉱, 方鉛鉱の混入により  $Zn^{2+}$  の溶出がいかに増大するかを調べたが, 結果は第9図のようになった.

まずセン亜鉛鉱単独のときは, pH が 2 以上のときは 1 時間ですでに平衡濃度を示すが,  $pH = 1$  では 3 時間経ても平衡濃度に達していない. 一方, 方鉛鉱, 黄鉄鉱の混入した場合には,  $pH > 2$  において経時とともに  $Zn^{2+}$  の溶出は増大し, また  $H_2S$  発生型平衡濃度

より増大している. このことはこれら硫化鉱物が混入したために, 溶解が促進されたと考えられ



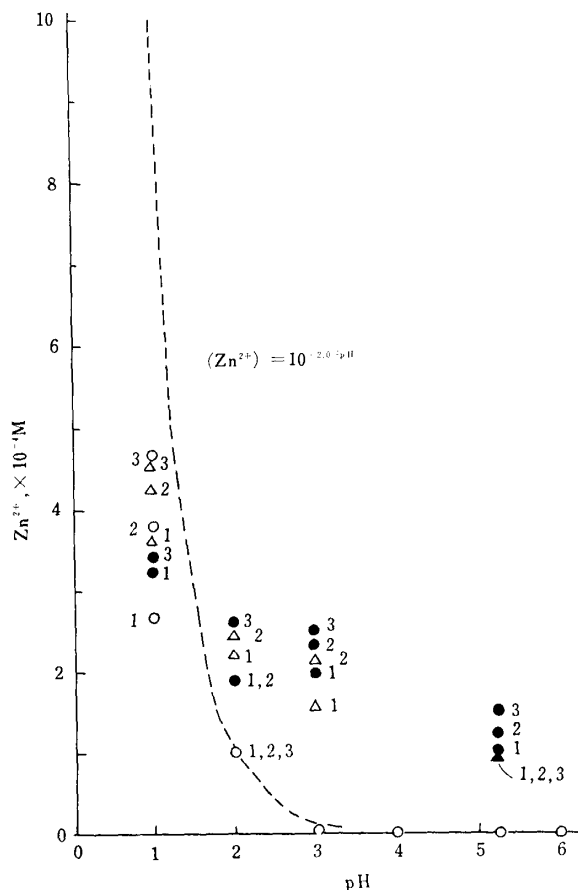
これから  $(Zn^{2+}) = (S^{2-}) + (HS^-) + (H_2S) = (S^{2-}) \left[ 1 + \frac{(H^+)}{K_1} + \frac{(H^+)^2}{K_1 K_2} \right]$   
故に

$$(Zn^{2+}) = \left[ K_{sp} \left( 1 + \frac{(H^+)}{K_1} + \frac{(H^+)^2}{K_1 K_2} \right) \right]^{1/2}$$

pH < 6 のときは

$$(Zn^{2+}) \simeq 1.0^{-12.5} \left( \frac{(H^+)^2}{10^{-31}} \right)^{1/2}$$

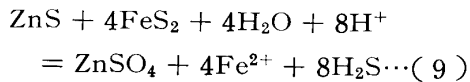
$$\therefore (Zn^{2+}) \simeq 10^{-2.0-pH}$$



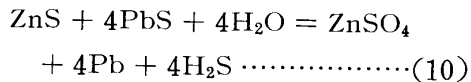
第9図 pH による  $Zn^{2+}$  の溶出量  
 $Zn^{2+}$  の溶出量

○ ZnS  
● ZnS+FeS<sub>2</sub>  
△ ZnS+pbs (数字は時間)

る。pH=1 においては  $\text{H}_2\text{S}$  発生型溶解がまだ平衡に達していないため、混入による寄与は顕著でない。pH>2 の領域における増大分は酸化にもとづくものと考えられる。これは増子<sup>10)</sup>によって示された硫化鉱物のガルバニックな溶解機構にもとづくものと考えられる。この場合の反応式は



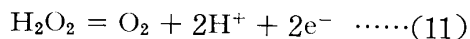
また



と考えられる。

第10図はセン亜鉛鉱と黄鉄鉱の懸濁液に対して、1時間後の溶出イオンを示したものであるが、 $\text{Zn}^{2+}$  に比べて  $\text{Fe}^{2+}$  の溶出量の多いことからして、(14)式の妥当性を示すものである。

つぎに白金電極によって懸濁液の酸化還元電位( $E_H$  と呼ぶことにする)を測定したのを第11図に示す。一般に黄鉄鉱単独のときの  $E_H$  は高いが、その他の場合において、溶液濃度と  $E_H$  の関係に懸著な相関性はみられない。Sato<sup>11)</sup> は鉱床学的な立場から  $E_H \sim \text{pH}$  を測定し、この電位が(11)式にもとづく不可逆な酸素電位であることを述べている。

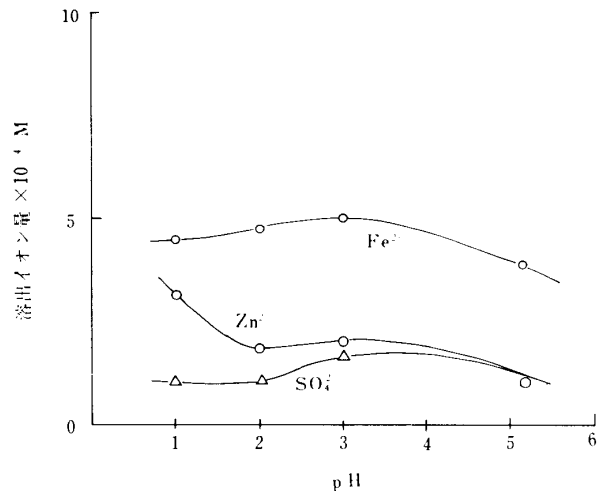


$$E = 0.682 - 0.0591\text{pH}$$

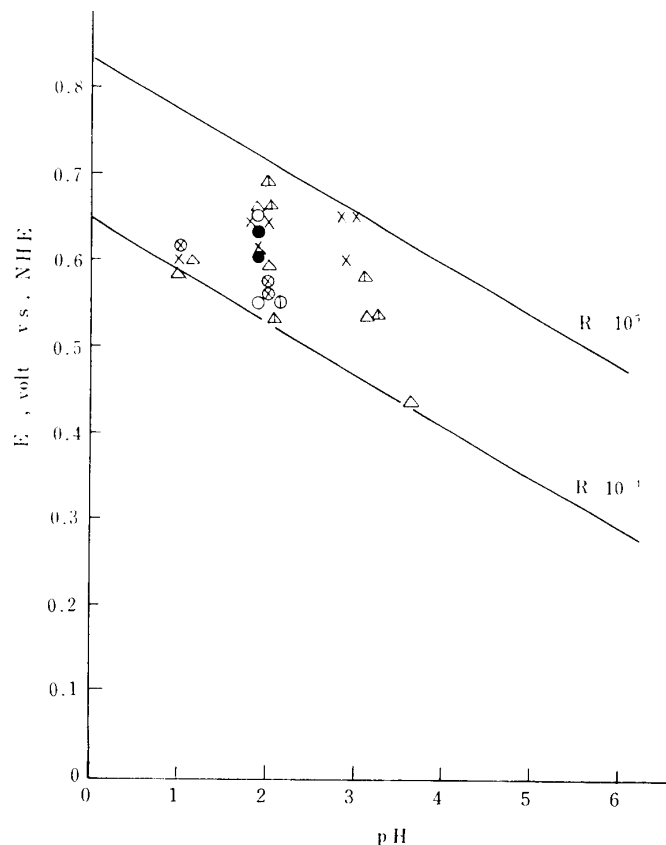
$$+ 0.0295\log R$$

$$R = \text{pO}_2/(\text{H}_2\text{O}_2)$$

本実験の場合  $R=10^{-1} \sim 10^5$  の間にすべてのプロットが入る。またこの領域の  $E_H$  の場合には、ほぼ鉱内水に近い値を示している<sup>12),13)</sup>。このことからして、硫化鉱物の懸濁液は鉱床内におけると同程度の酸化雰囲気であり、したがって浮選回路中における酸化は鉱塊が粉体になり、それが互いに接触することによって起こるものであることがわかる。結局、セン亜鉛鉱の懸濁液に他の硫化鉱物を混入させると、セン亜鉛鉱のガルバニックな溶解が起り  $\text{Zn}^{2+}$  の生成量が増大する。



第10図 セン亜鉛鉱と黄鉄鉱の懸濁液中に溶出するイオン (1時間後)



第11図  $E_H \sim \text{pH}$  図

○ ZnS      ● ZnS+PbS      ① ZnS+CuFeS₂  
 ⊗ ZnS+FeS₂      △ PbS      △ CnFeS₂      × FeS₂

10) 増子 昇, 久松敬弘: 日鉱誌, 83 (1967), 1153.

11) M. Sato: Econ. Geol. 55 (1960), 928.

12) R. M. Garrels and C. L. Christ: Solutions, Minerals, and Equilibria, (1965), P. 381 (Harper & Row)

## 5. 結 論

セン亜鉛鉱の酸化について 2, 3 の実験を行なった結果

- 1) 硫化亜鉛を過酸化水素水で酸化させたときにできる表面酸化生成物は既知の塩基性硫酸亜鉛でなく, 酸化条件によって異なる組成の塩基性硫酸亜鉛である.
- 2) 硫化亜鉛を銅イオンで活性化した後酸素 囲気によって硫酸亜鉛の生成がみられ, 硫化銅が被覆しない場合に比べ生成量はいちぢるしく多い.
- 3) セン亜鉛鉱の懸濁液に他の亜鉛鉱物を混入させるとセン亜鉛鉱のガルバニックな溶解が起こり,  $\text{Zn}^{2+}$  の生成量が増大する.